

DECORATIVE MATERIAL

Patent number: JP2000211092
Publication date: 2000-08-02
Inventor: TAKAHASHI KAZUHIRO
Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD
Classification:
- **International:** B32B33/00; B05D5/00; B32B27/20
- **European:**
Application number: JP19990018764 19990127
Priority number(s): JP19990018764 19990127

Abstract of JP2000211092

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a decorative material always having more excellent abrasion resistance even if a base material is thin paper or paper good in permeability, having good design effect, not abrading the roll or doctor knife of a coating apparatus when a surface resin layer is formed, improved in the abrasion resistance of its surface resin layer having a flexible base material and having abrasion resistance but hard to abrade other thing. **SOLUTION:** In a decorative material obtained by providing an abrasion-resistant resin layer formed from a coating compsn. containing a binder comprising a crosslinkable resin and spherical particles harder than the crosslinkable resin on the surface of a base material and having abrasion resistance satisfying formula $0.3 t \leq d \leq 2.0 t$ [wherein the abrasion-resistant resin layer is $t(\text{mm})$ and the mean particle size of spherical particles is $d(\text{mm})$], a penetration suppressing coating film having a property suppressing the penetration of the abrasion-resistant coating compsn. is provided between the base material and the abrasion-resistant resin layer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-211092
(P2000-211092A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 3 2 B 33/00		B 3 2 B 33/00	4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	B 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/20		B 3 2 B 27/20	Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-18764	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年1月27日(1999.1.27)	(72) 発明者	高橋 一弘 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(74) 代理人	100111659 弁理士 金山 聡

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧材

(57) 【要約】

【課題】 基材が薄い紙や透過性の良い紙等でも常により優れた耐摩耗性を有し、意匠性がよく、かつ表面樹脂層を形成する際に塗工装置のロールやドクターナイフ等を摩耗せず、更に柔軟な基材を有する表面樹脂層の耐摩耗性が改良された化粧材も形成可能である、耐摩耗性を有するが他の物は摩耗させにくい化粧材を提供することである。

【解決手段】 架橋性樹脂からなるバインダーと該架橋性樹脂よりも高硬度の球状粒子とを含有する塗工組成物から形成された耐摩耗性樹脂層が、基材の表面に設けられ、耐摩耗性樹脂層の平均膜厚を t (mm) とし、球状粒子の平均粒径を d (mm) とした場合、下記の(1)式を満足することを特徴とする耐摩耗性を有する化粧材において、基材と耐摩耗性樹脂層との間に、前記耐摩耗性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する浸透抑制塗膜を有する化粧材。

$$0.3t \leq d \leq 2.0t \cdots \cdots (1)$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋性樹脂からなるバインダーと該架橋性樹脂よりも高硬度の球状粒子とを含有する塗工組成物から形成された耐摩耗性樹脂層が、基材の表面に設けられ、耐摩耗性樹脂層の平均膜厚を t (mm) とし、球状粒子の平均粒径を d (mm) とした場合、下記の(1)式を満足することを特徴とする耐摩耗性を有する化粧材において、基材と耐摩耗性樹脂層との間に、前記耐摩耗性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する浸透抑制塗膜を有する化粧材。

$$0.3t \leq d \leq 2.0t \dots\dots\dots (1)$$

【請求項2】 前記浸透抑制塗膜が、耐油性のある樹脂を樹脂主成分とする組成物からなることを特徴とする請求項1記載の化粧材。

【請求項3】 耐油性のある樹脂が、ウレタン系樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、又はアクリル系樹脂からなる群から選ばれたものであるか、若しくは、前記の群から選ばれたものと熱硬化性樹脂との混合物であることを特徴とする請求項2記載の化粧材。

【請求項4】 耐油性のある樹脂が、熱硬化性樹脂、及び電離放射線硬化性のプレポリマー、オリゴマー、又はモノマーからなることを特徴とする請求項2記載の化粧材。

【請求項5】 球状粒子が球形の α -アルミナである請求項1記載の耐摩耗性を有する化粧材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、建築物の床面、壁面、天井等の内装、家具ならびに各種キャビネットなどの表面装飾用材料として用いられる化粧材に関し、特に表面の耐摩耗性が要求される用途に使用される化粧材に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、建築物の内装や家具、キャビネット等の表面の装飾用の材料として、メラミン化粧板、ダップ化粧板、ポリエステル化粧板、プリント合板、塩化ビニル化粧板等の各種化粧材が用いられている。このような化粧材の表面の耐摩耗性を改良するために種々の試みがなされている。本願出願人も、例えば特許番号第2740943号公報に記載されているように、

(1) 架橋性樹脂からなるバインダーと該架橋性樹脂よりも高硬度の球状粒子とを含有する塗工組成物から形成された耐摩耗性樹脂層が、基材の表面に設けられ、耐摩耗性樹脂層の平均膜厚を t (mm) とし、球状粒子の平均粒径を d (mm) とした場合、下記の(1)式を満足することを特徴とする耐摩耗性を有する化粧材。

$$0.3t \leq d \leq 2.0t \dots\dots\dots (1)$$

(2) 球状粒子が球形の α -アルミナである上記(1)記載の耐摩耗性を有する化粧材

(1) 基材が柔軟性を有するシート状である上記(1)又は(2)記載の耐摩耗性を有する化粧材、を要旨とするものを先に出願している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、基材として厚みの薄い紙や透過性の良い紙等を使用すると塗工組成物の樹脂のしみ込みにより耐摩耗性がでないという問題があった。さらにしみ込みにより表面がザラツキ意匠性が悪くなるという問題があった。特に、床面に使用される化粧材のように高い耐摩耗性が要求される場合には、更に優れた耐摩耗性が望まれている。

【0004】 本発明は上記従来技術の欠点を解決するためになされたものであり、基材が透過性の良い紙等でもより優れた耐摩耗性を有し、意匠性がよく、かつ表面樹脂層を形成する際に塗工装置のロールやドクターナイフ等を摩耗せず、更に柔軟な基材を有する表面樹脂層の耐摩耗性が改良された化粧材も形成可能である、耐摩耗性を有するが他の物は摩耗させにくい化粧材を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明の耐摩耗性を有する化粧材は、

(1) 架橋性樹脂からなるバインダーと該架橋性樹脂よりも高硬度の球状粒子とを含有する塗工組成物から形成された耐摩耗性樹脂層が、基材の表面に設けられ、耐摩耗性樹脂層の平均膜厚を t (mm) とし、球状粒子の平均粒径を d (mm) とした場合、下記の(1)式を満足することを特徴とする耐摩耗性を有する化粧材において、基材と耐摩耗性樹脂層との間に、前記耐摩耗性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する浸透抑制塗膜を有する化粧材。

$$0.3t \leq d \leq 2.0t \dots\dots\dots (1)$$

(2) 前記浸透抑制塗膜が、耐油性のある樹脂を樹脂主成分とする組成物からなることを特徴とする(1)記載の化粧材。

(3) 耐油性のある樹脂が、ウレタン系樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、又はアクリル系樹脂からなる群から選ばれたものであるか、若しくは、前記の群から選ばれたものと熱硬化性樹脂との混合物であることを特徴とする(2)記載の化粧材。

(4) 耐油性のある樹脂が、熱硬化性樹脂、及び電離放射線硬化性のプレポリマー、オリゴマー、又はモノマーからなることを特徴とする(2)記載の化粧材。

(5) 球状粒子が球形の α -アルミナである(1)記載の耐摩耗性を有する化粧材、を要旨とするものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明の耐摩耗性を有する化粧材(以下、単に化粧材と略記することもある)は、基材の表面に、耐

磨耗性樹脂組成物や印刷インキの浸透を抑制する性質を有する浸透抑制塗膜と耐摩耗性樹脂層が順に設けられて構成される。上記の耐摩耗性樹脂層は、架橋性樹脂からなるバインダーと該架橋性樹脂よりも高硬度の球状粒子とを含有する塗工組成物から形成されたものである。耐摩耗性樹脂層は化粧材の最表面に位置し表面を保護し、化粧材に耐摩耗性を与える層である。本発明においては耐摩耗性樹脂層に架橋性樹脂より高硬度の球状粒子が含有されるように構成したことも重要である。

【0007】基材としては、耐摩耗性樹脂組成物（電離放射線硬化性樹脂組成物等）の浸透性が無い、又は少ないものでもよいが、本発明の主旨から、次のような電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性を有するものが中心となる。大別すれば、各種の紙類、不織布、若しくは織布は勿論、プラスチックのフィルム、又はプラスチックのシートであっても、多孔質であるか、充填材を多く含むものは含浸性を有するので、使用可能である。繊維強化プラスチックの板等も液状樹脂組成物の含浸性を有するので、これ又、使用可能である。木質系基材は、含浸性を有するので、使用可能であり、木材の板、合板、パーティクルボード、又はMDFと呼ばれる中密度繊維板等が挙げられる。このほか、紙同士等の同じグループ同士の複合体や、上記した異なるグループ間の複合体も使用できる。また、金属を繊維状に加工したスチールウールのようなものも使用できる。

【0008】各種の紙類としては、以下のものが代表的なものとして例示される。即ち、薄葉紙、クラフト紙、チタン紙等である。予め紙間の強化の目的で樹脂を含浸してある樹脂含浸紙も含浸性を有するので使用できる。これらの他、リントー紙、板紙、石膏ボード用原紙にも使用できる。紙の表面に充填材を多く含む塩化ビニル樹脂層を設けたビニル壁紙原反等、建材分野で使われることの多い一群の原反も適用可能なものとして挙げられる。更には、事務分野や通常の印刷、包装などに用いられる次の紙類にも適用可能である。即ち、コート紙、アート紙、硫酸紙、グラシン紙、パーティメント紙、パラフィン紙、又は和紙等である。又、これらの紙とは区別されるが、紙に似た外観と性状を持つ、次のような各種繊維の織布や不織布も化粧材基材として利用できる。各種繊維とは即ち、ガラス繊維、石綿繊維、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、若しくは炭素繊維等の無機質繊維、又はポリエステル繊維、若しくはビニロン繊維などの合成繊維である。

【0009】多孔質であるか、充填材を多く含むプラスチックのフィルム、又はプラスチックシートを構成するプラスチックとしては、次に例示するような各種のものが挙げられる。即ち、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹

脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリメタクリル酸エチル樹脂、ポリアクリル酸ブチル樹脂、ナイロン6又はナイロン66等で代表されるポリアミド樹脂、三酢酸セルロース樹脂、セロファン、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、又はポリイミド樹脂等である。

【0010】電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する浸透抑制塗膜は、さまざまな位置に形成される可能性がある、基材、着色層、木目絵柄等のいずれとも接着性を有し、勿論、電離放射線硬化性樹脂組成物とも接着性を有している必要がある。ただし、電離放射線硬化性樹脂組成物が浸透するほどの多孔質塗膜を形成する必要は必ずしも無い。また、電離放射線硬化性樹脂組成物の塗布の際、ごく一部の溶解は別として、溶解するのはまずい。

【0011】これらの観点から選択される浸透抑制塗膜形成用塗料組成物のバインダーとしては、アルコールや水にも可溶な比較的極性の高いものが望ましく、具体的には、ポリビニルアルコール樹脂、あるいは各種のアクリル樹脂等が好適である。アクリル樹脂としては、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが汎用されているもので、これらが使用可能であり、またこれら以外のアクリル樹脂でもよい。上記のポリビニルアルコール樹脂、あるいは各種のアクリル樹脂等には、ポリウレタン樹脂等の熱硬化型の樹脂を添加して使用してもよい。

【0012】又、浸透抑制塗膜形成用塗料組成物のバインダー用としては、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂でもよい。さらにポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂に、電離放射線硬化性のプレポリマー又はオリゴマー、若しくはモノマーを加えたものを使用してもよい。例えば、アクリルポリオール又はポリエステルポリオールのポリオールとヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネートからなる熱硬化性成分と不飽和ポリエステル等の電離放射線硬化性のプレポリマー又はオリゴマーとの混合物が、好ましい例である。電離放射線硬化性のプレポリマー又はオリゴマー、若しくはモノマーについては、後記する電離放射線硬化性樹脂組成物からなる塗膜に用いているものと同様である。

【0013】これら樹脂を用いた浸透抑制塗膜形成用塗料組成物は、グラビア印刷又はロールコーティング等により、塗布されるが、塗膜の厚みをあまり過大にすると、浸透抑制効果が発揮される反面、浸透抑制塗膜の層自体はあまり強靱なものではないので、電離放射線硬化

性樹脂組成物の塗膜の性能を損なわないよう、最小限にするのがよく、基材の電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性にもよるが、乾燥時の塗膜厚みで1～5 μ m程度とするのがよい。

【0014】球状粒子は、真球状、あるいは球を扁平にした楕円球状ならびに該真球や楕円球状に近い形状等のように、表面が滑らかな曲面で囲まれていればよい。球状粒子は、特に粒子表面に突起や角のない、いわゆるカッティングエッジのない球状が好ましい。球状粒子は同じ材質の不定形の粒子と比較して、表面樹脂層それ自身の耐摩耗性を大きく向上させると共に、塗工装置を摩耗させず、塗膜の硬化後もこれと接する他の物を摩耗させず、更に塗膜の透明度も高くなるという特徴があり、カッティングエッジがない場合特にその効果が大きい。

【0015】球状粒子が耐摩耗性樹脂層に含有される量は、硬化後の架橋性樹脂からなるバインダー成分100重量部に対し5～20重量部となるように塗工組成物を調整するのが好ましい。球状粒子5の添加量が少ない場合、耐摩耗性向上等の球状粒子の添加による効果が充分発揮できない虞れがあり、一方、球状粒子5の添加量が多くなりすぎると、架橋性樹脂のバインダーとしての効果が損なわれ、塗膜の可撓性が低下する虞れや、塗工組成物の作業性が低下する等の弊害が出て来る。

【0016】球状粒子5の粒子径は、通常5～100 μ m（平均粒径）のものが好ましく使用可能である。球状粒子5の平均粒径が5 μ m未満になると皮膜が不透明になる虞れがあり、一方、平均粒径が100 μ mを超えると、皮膜の表面平滑性が低下する虞れがある。球状粒子5の粒子径が小さくなると、耐摩耗性は低下する。一方、球状粒子5の粒子径が大きくなると耐摩耗性が向上するが、あまり大きくなりすぎると、塗工の際の均一な塗工が困難になってしまう。例えば、耐摩耗性樹脂層の厚みを10～30 μ mに形成する場合には、球状粒子5の粒子径は10～50 μ mの範囲が好ましい。

【0017】球状粒子5の平均粒径を、耐摩耗性樹脂層3の厚みに応じて選定することが、更に好ましい。特に、耐摩耗性樹脂層3の平均膜厚を t （mm）とし、球状粒子5の平均粒径を d （mm）とした場合、 $0.3t \leq d \leq 2.0t$ を満足するように球状粒子を選択するのが望ましい。球状粒子5の平均粒径 d （mm）が $2.0t$ を超えると、耐摩耗性樹脂層3の表面に球状粒子5がはみ出し、該層の外観が低下する虞れがある。一方球状粒子5の平均粒径 d （mm）が $0.3t$ 未満の場合には充分な耐摩耗性が得られない虞れがある。

【0018】球状粒子5の材質は架橋性樹脂よりも高硬度であればよく、無機粒子及び有機樹脂粒子のいずれも用いることができる。球状粒子5の架橋性樹脂との硬度の差は、硬度はモース硬度、ピッカース硬度等の方法で計測され、例えばモース硬度で表した場合1以上あるのが好ましい。又、球状粒子5の硬度は、ヌーブ硬度が1

300kg/mm²以上が好ましく、更に好ましくは、ヌーブ硬度が1800kg/mm²以上である。

【0019】尚、ここで言うヌーブ硬度とは、ヌーブ圧子を用いて測定される微小押し込み硬さで、試験前に菱形の圧痕をつけたときの荷重を、永久凹みの長い方の対角線の長さより求めた凹みの投影面積で除した商で表される値である。この試験方法は、ASTM C-849に記載されている。

【0020】球状粒子5の材質は、具体的には、 α -アルミナ、シリカ、酸化クロム、酸化鉄、ダイヤモンド、黒鉛等の無機粒子、及び、架橋アクリル等の合成樹脂ビーズ等の有機樹脂粒子が挙げられる。又、上記の α -アルミナとしては溶融アルミナ、パイヤー法アルミナ等があり、又上記以外の無機粒子として、ジルコニア、チタニア、あるいはこれらや溶融アルミナ、パイヤー法アルミナ等との共融混合物が挙げられる。これらの無機粒子の形状を球形にする方法としては、粉碎した不定形の上記無機化合物を融点以上の高温炉中に投入し溶融させ、表面張力を利用して球状にする方法や、上記無機物を融点以上の高温で溶融したものを霧状に吹き出して球状にする方法等が挙げられる。

【0021】特に好ましい球状粒子5は、非常に硬度が高く耐摩耗性に対する効果が大きいことと球形のものが比較的容易に得やすい等の理由から、球形の α -アルミナを挙げることができる。球形の α -アルミナは、特開平2-55269号公報に記載されているように、アルミナ水和物、ハロゲン化合物、硼素化合物等の鉱化剤あるいは結晶剤を、電融アルミナあるいは焼結アルミナの粉碎品に少量添加し、1400℃以上の温度で2時間以上熱処理することで、アルミナ中のカッティングエッジが減少し同時に形状が球形化したものが得られる。このような球形のアルミナは、昭和電工（株）より「球状アルミナ（Spherical Alumina）AS-10、AS-20、AS-30、AS-40、AS-50」として各種の平均粒子径のものが市販されている。

【0022】球状粒子5はその粒子表面を処理することができる。例えばステアリン酸等の脂肪酸で処理することで分散性が向上する。又、表面をシランカップリング剤で処理することで、バインダーとして使用する架橋性樹脂との間の密着性や塗工組成物中での粒子の分散性が向上する。シランカップリング剤としては、分子中にビニルやメタクリル等のラジカル重合性不飽和結合を有するアルコキシシランや、分子中にエボキシ、アミノ、メルカプト等の官能基を有するアルコキシシランが挙げられる。シランカップリング剤は、球状粒子と共に使用する架橋性樹脂の種類に応じて、例えば（メタ）アクリレート等の電離放射線硬化性樹脂の場合にはラジカル重合性不飽和結合を有するアルコキシシランを用い、二液硬化型のウレタン樹脂の場合にはエボキシ基やアミノ基

を有するアルコキシシランを用いるように、ラジカル重合性不飽和結合や官能基の種類等を選択することが好ましい。ラジカル重合性不飽和結合を有するアルコキシシランは具体的には、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどの分子中にラジカル重合性不飽和結合を有するアルコキシシランや、分子中にエポキシ、アミノ、メルカプト等の官能基を有するアルコキシシラン等がある。

【0023】球状粒子5の表面をシランカップリング剤で処理する方法は特に制限はなく、公知の方法が使用できる。例えば、乾式法として球状粒子を激しく攪拌しながら所定量のシランカップリング剤を吹きつける方法や、湿式法としてトルエン等の溶剤中に球状粒子を分散させた後に、所定量のシランカップリング剤を加え反応させる方法が挙げられる。

【0024】球状粒子に対するシランカップリング剤の処理量（所要量）としては、球状粒子の比表面積100に対してシランカップリング剤の最小被覆面積が10以上となる処理量が好ましい。球状粒子の最小被覆面積が球状粒子の比表面積100に対して10未満の場合はあまり効果がない。

【0025】本発明において、耐摩耗性樹脂層を浸透抑制塗膜の表面に形成するためのバインダーとして用いる架橋性樹脂は、電離放射線硬化性樹脂または熱硬化性樹脂（常温硬化型樹脂、二液反応硬化型樹脂を含む）等の従来公知の化粧材の架橋性樹脂として用いられる樹脂が利用できる。架橋性樹脂としては電離放射線硬化性樹脂が、硬化速度が速く作業性も良好であり、しかも柔軟性や硬度等の樹脂の物性の調節も容易であり、柔軟な基材を用いた場合にはシート状の化粧材を効率良く連続生産可能であるため好ましい。また、上記の架橋性樹脂の選択は化粧材の用途に応じて適宜選択することができる。該架橋性樹脂は、未架橋状態で球状粒子を分散させて塗工した後、架橋させ、硬化させて塗膜は完成される。

【0026】架橋性樹脂は、その架橋密度が高くなるほど耐摩耗性は向上するが、柔軟性は低下する。そのため架橋性樹脂の架橋密度は、化粧材の用途等によって耐摩耗性と柔軟性に応じて、基材の種類等と合わせて適宜、選定するのが好ましい。架橋密度は平均架橋間分子量で表すことができる。

【0027】架橋性樹脂として用いる電離放射線硬化性

樹脂は、具体的には、分子中に重合性不飽和結合または、エポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、及び／又はモノマーを適宜混合した、電離放射線により硬化可能な組成物が用いられる。尚、ここで電離放射線とは、電磁波または荷電粒子線のうち分子を重合或いは架橋し得るエネルギー量子を有するものを意味し、通常紫外線または電子線が用いられる。

【0028】上記プレポリマー、オリゴマーの例としては不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物等の不飽和ポリエステル類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレート等のメタクリレート類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレート等のアクリレート、カチオン重合型エポキシ化合物等が挙げられる。

【0029】ウレタンアクリレートとしては、例えばポリエーテルジオールとジイソシアネートとを反応させて得られるポリエーテル系ウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0030】上記のポリエーテル系ウレタン（メタ）アクリレートに使用されるジイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等が挙げられる。上記のポリエーテルジオールとしては、分子量が500～3000のポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0031】以下、ウレタンアクリレートの製造例を示す。滴下ロート、温度計、還流冷却管及び攪拌棒を備えたガラス製反応容器中に、分子量1000のポリテトラメレングリコール1000部と、イソホロンジイソシアネート444部とを仕込み、120℃で3時間反応させた後、80℃以下に冷却し、2-ヒドロキシエチルアクリレートを232重量部加え、80℃でイソシアネート基が消失するまで反応させて、ウレタンアクリレートが得られた。

【0032】電離放射線硬化性樹脂に用いるモノマーの例としては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、メメタク

リル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジベンジルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル等の不飽和置換アミノアルコールエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の化合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性化合物、及び/又は、分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えばトリメチロールプロパントリチオプロレート、トリメチロールプロパントリチオプロレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコール等が挙げられる。

【0033】通常、以上の化合物を必要に応じて1種もしくは2種以上を混合して用いるが、電離放射線硬化性樹脂に通常の塗工適性を付与するために、前記プレポリマーまたはポリチオールを5重量%以上、前記モノマー及びまたはポリチオールを95重量%以下とするのが好ましい。

【0034】モノマーの選定にさいしては、硬化物の可撓性が要求される場合は塗工適性上支障のない範囲でモノマーの量を少なめにしたり、1官能または2官能アクリレートモノマーを用い、比較的低架橋密度の構造とする。また、硬化物の耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性等が要求される場合には、塗工適性上支障のない範囲でモノマーの量を多めにしたり、3官能以上のアクリレートモノマーを用いることで高架橋密度の構造とすることができる。尚、1、2官能モノマーと3官能以上のモノマーを混合し塗工適性と硬化物の物性とを調整することもできる。

【0035】以上のような1官能性アクリレートモノマーとしては、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。又、2官能アクリレートとしてはエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート等が、また3官能以上のアクリレートとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(テトラ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0036】更に、電離放射線硬化性樹脂には、硬化物の可撓性、表面硬度等の物性を調整するための電離放射線非硬化性樹脂を添加することができる。尚、該電離放射線非硬化性樹脂としてはウレタン系、繊維素系、ポリエステル系、アクリル系、ブチラール系、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂が用いられ、特に

繊維素系、ウレタン系、ブチラール系が可撓性の点から好ましい。

【0037】又、以上の如き組成の電離放射線硬化性樹脂を硬化させるために紫外線を照射する場合には、光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミノキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、メタロセン、又、光重合促進剤(増感剤)としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を、更に混合して用いることができる。

【0038】架橋性樹脂として用いられる熱硬化性樹脂は、具体的には、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂(2液型ポリウレタンも含む)、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等がある。これらに必要に応じて架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤等を添加して用いる。上記の硬化剤として通常、イソシアネート又は有機スルホン酸塩が不飽和ポリエステル系樹脂やポリウレタン系樹脂に、アミンがエポキシ樹脂に、メチルエチルケトンパーオキサイド等の過酸化物やアゾイソブチルニトリル等のラジカル開始剤が不飽和ポリエステル等によく使用される。

【0039】上記のイソシアネートとしては、2価以上の脂肪族又は芳香族イソシアネートを使用できるが、熱変色防止、耐候性の点から脂肪族イソシアネートが望ましい。具体的なイソシアネートとしてトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

【0040】上記2液型ポリウレタンとしては、その分子構造中に水酸基を平均して2個以上有するポリオール化合物からなる第1液と、ポリイソシアネート化合物からなる第2液とを、水酸基とイソシアネート基の当量比が0.7~1.5になるように配合したものが挙げられる。

【0041】上記エポキシ樹脂としては、その分子構造中にエポキシ基を平均2個以上有するエポキシ樹脂とエポキシ基と反応する活性水素を1分子中に3個以上有するモノ、またはポリアミンとをエポキシ樹脂のエポキシ当量とモノ、またはポリアミンの活性水素当量の比が、0.7~1.5になるように配合したものが挙げられる。

【0042】上記のバインダーとしての架橋性樹脂と球状粒子とからなる塗工組成物には、上記の成分以外に、染料や顔料等の着色剤、その他のCaCO₃、BaSO₄

4、ナイロン樹脂ビーズ等の公知の艶消調整剤や増量剤といった充填剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤などの塗料、インキに通常添加される添加剤を加えることができる。

【0043】又、上記の耐摩耗性樹脂層の塗工組成物には、粘度を調整するために、架橋性樹脂の成分を溶解可能であり、常圧における沸点が70℃～150℃の溶剤を、組成物中に30重量%以下の範囲で用いることができる。溶剤の添加量が30重量%以下の範囲であれば、乾燥がスムーズであり、生産スピードの大きな低下がない。

【0044】上記の溶剤としては、塗料、インキ等に通常使用されるものが使用でき、具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンメチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミルなどの酢酸エステル類、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0045】次に、上記の塗工組成物を用いて浸透抑制塗膜の表面に耐摩耗性樹脂層を形成する方法について説明する。耐摩耗性樹脂層は、浸透抑制塗膜の表面に塗工組成物を直接塗工する直接コーティング法が用いられる。

【0046】上記の直接コーティング法は、グラビアコート、グラビアリバースコート、グラビアオフセットコート、スピンナーコート、ロールコート、リバースロールコート、キスコート、ホイラーコート、ディップコート、シルクスクリーンによるベタコート、ワイヤーバーコート、フローコート、コンマコート、かけ流しコート、刷毛塗り、スプレーコート等を用いることができるが、好ましいのはグラビアコートである。

【0047】架橋性樹脂として電離放射線硬化性樹脂を用いた場合の、該樹脂を硬化させるために用いられる電離放射線照射装置は、紫外線を照射する場合、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ等の光源が用いられ、又、電子線を照射する場合には、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器等を用いる。

【0048】電子線の照射量は、通常100～1000keV、好ましくは100～300keVのエネルギーを持つ電子を0.1～30Mrad程度の照射量で照射する。照射量が0.1Mrad未満の場合、硬化が不十分となる虞れがあり、又、照射量が30Mradを超えると、硬化した塗膜或いは基材が損傷を受ける虞れが出てくる。

【0049】基材と浸透抑制塗膜との間または浸透抑制塗膜と耐摩耗性樹脂層との間に化粧層を形成してもよい。化粧層の一例としては、均一様な着色層、木目絵柄、はじき模様等で、通常、印刷により形成される。印刷の方式は任意であるが、インキ中のバインダー樹脂の選択範囲が広い事と、浸透性を有する基材は概して多孔質であるため、インキの転移量が多い方がよく、その意味で、グラビア印刷方式が適している。ただし、他の印刷方式も適用可能である。

【0050】均一様な着色層、および木目絵柄を印刷するためのインキは、基材の補強の意味で、基材への多少の浸透性を持つものがよく、また、浸透抑制塗膜の形成や電離放射線硬化性樹脂組成物の塗布の際に、溶解して流れたり、滲んだりしないが、接着性を有する程度の親和性を有することが望まれる。例えば、バインダーとして、エチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース、酢酪酸セルロース等のセルロース系樹脂が好適である。又、熱硬化型であるポリウレタン樹脂系インキを使用してもよい。

【0051】はじき模様を形成するインキは、はじき模様が、その部分では最上層に位置するため、下層への接着力があることだけでなく、強靱な皮膜である必要がある。例えば、アミノアルキッド樹脂や熱硬化型のウレタン樹脂等がはじき模様を形成するためのインキ組成物のバインダーとして好適である。あるいは、電離放射線硬化性樹脂組成物を含有するはじき模様形成用インキを使用して、はじき模様6を形成してもよい。さらに、シリコンやフッ素樹脂、ワックスなどの上層に塗布される電離放射線硬化性樹脂組成物をはじくための物質を添加し、混練して、インキ組成物を調整し、使用する。

【0052】このように電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する浸透抑制塗膜は、さまざまな位置に形成される可能性があるため、基材、均一様な着色層、木目絵柄、及びはじき模様のいずれとも接着性を有し、勿論、電離放射線硬化性樹脂組成物とも接着性を有している必要がある。ただし、電離放射線硬化性樹脂組成物が浸透するほどの多孔質塗膜を形成する必要は必ずしも無い。また、電離放射線硬化性樹脂組成物の塗布の際、ごく一部の溶解は別として、溶解するのはまずい。

【0053】

【実施例】（実施例1）建材用原紙（興人（株）製、GF506、アクリル系樹脂含浸紙50g/m²）に、2液硬化型のポリウレタン系樹脂をバインダーとする透明なインキ（大日精化工業（株）製、FEシーラー2液）を40線のグラビア版で2回ベタ印刷した（5g/m²）。次に、グラビア多色印刷機によって、下記①の着色ベタ層、②の絵柄層を形成した。さらに、ロールコーターを用いて、絵柄層上に下記③の塗料を25g/m²塗布した後、電子線照射装置を用いて、175KV、

5Mrad照射して、該塗布膜を架橋、硬化せしめ、厚さ25マイクロメータの表面保護膜とし、化粧材を製造した。この化粧材を厚さ25mmのパーティクルボードに尿素接着剤を用いてラミネート加工し、表面の手触り感が良好な化粧板を製造した。この化粧板の表面を、重量1Kgの錘に綿を巻き付けたものにメチルエチルケトンをしみ込ませて拭き、インキが綿に取られるまでの拭いた回数は1000回でした。(耐溶剤性試験)
またこの化粧板の耐摩耗性をJISK6902の耐摩耗性試験にて評価したところ600回でした。

③EB樹脂層 樹脂配合

ビスフェノールAエチレンオキサイドジアクリレートモノマー	50重量%
トリメチロールプロパンエチレンオキサイドトリアクリレートモノマー	20重量%
分散剤	2重量%
艶消しシリカ	5重量%
球状アルミナ(平均粒径25マイクロメーター)	25重量%
反応性シリコーン	0.5~2重量%
乾燥後の塗布量	25g/平方m

【0056】(実施例2) 建材用原紙として三興製紙(株)製のFIX45という紙間強化紙を使用した以外は、実施例1と同じようにして化粧材と表面の手触り感が良好な化粧板を製造した。この化粧板の表面を、重量1Kgの錘に綿を巻き付けたものにメチルエチルケトンをしみ込ませて拭き、インキが綿に取られるまでの拭いた回数は800回でした。(耐溶剤性試験)
またこの化粧板の耐摩耗性をJISK6902の耐摩耗性試験にて評価したところ500回でした。

【0057】(比較例1) 実施例1において、2液硬化型のポリウレタン系樹脂をバインダーとする透明なインキ(大日精化工業(株)製、FEシーラー2液)を全く印刷しないで製造した化粧材と化粧板で、その表面の手触り感がざらついていた。この化粧板の表面を、重量1Kgの錘に綿を巻き付けたものにメチルエチルケトンをしみ込ませて拭き、インキが綿に取られるまでの拭いた回数は500回でした。(耐溶剤性試験)
またこの化粧板の耐摩耗性をJISK6902の耐摩耗性試験にて評価したところ200回でした。

【0054】①着色ベタ層

樹脂バインダー：アクリル硝化綿混合系
添加剤：顔料(酸化チタン等)
塗布量：5g/m²DRY

②絵柄層

樹脂バインダー：アクリル硝化綿混合系
添加剤：顔料(ジスアゾ系等)
塗布量：4g/m²DRY

【0055】

【0058】(比較例2) 実施例2において、2液硬化型のポリウレタン系樹脂をバインダーとする透明なインキ(大日精化工業(株)製、FEシーラー2液)を全く印刷しないで製造した化粧材と化粧板で、その表面の手触り感がざらついていた。この化粧板の表面を、重量1Kgの錘に綿を巻き付けたものにメチルエチルケトンをしみ込ませて拭き、インキが綿に取られるまでの拭いた回数は300回でした。(耐溶剤性試験)
またこの化粧板の耐摩耗性をJISK6902の耐摩耗性試験にて評価したところ100回でした。

【0059】

【発明の効果】請求項1から5の発明によれば、基材が薄い紙や透過性の良い紙等でも常により優れた耐摩耗性を有し、意匠性がよく、かつ表面樹脂層を形成する際に塗工装置のロールやドクターナイフ等を摩耗せず、更に、柔軟な基材を有する表面樹脂層の耐摩耗性が改良された化粧材も形成可能である、耐摩耗性を有するが他の物は摩耗させにくい化粧材を提供することができるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D075 CA02 DC02 DC31 DC38 EA19
EA21 EB19 EB22 EB38 EC02
4F100 AA19A AA21H AH03H AK01A
AK21C AK25C AK51C AK51G
AK54 AL05C AP03 AT00B
BA03 BA07 BA10A BA10B
CA13 CB02 CC00A CC00C
DE01A DG10 EH46 EJ05
EJ05A EJ08 EJ53 EJ82
GB08 GB81 HB00 HB31 JA20A
JB07 JB07C JB13C JB14C
JD01C JK07A JK09 JK12A
YY00A

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.